

51

Int. Cl. 2:

G 03 00/48

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Benutzungsart: 1976

DT 27 01 458 A 1

11

# Offenlegungsschrift 27 01 458

21

Aktenzeichen:

P 27 01 458.0

22

Anmeldetag:

14. 1. 77

23

Offenlegungstag:

21. 7. 77

24

Unionspriorität:

22 23 24

16. 1. 76 Japan 3812-76

25

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Bildern

26

Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Ashigara, Kanagawa (Japan)

27

Vertreter:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.;  
Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München u. 2000 Hamburg

28

Erfinder:

Sato, Masamichi; Fujii, Itsuo; Asaka, Saitama (Japan)

DT 27 01 458 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausbildung von Bildern, dadurch gekennzeichnet, daß
- (1) bildweise ein photographisches, aus einem Träger, einer Bildausbildungsschicht auf dem Träger und einer Silberhalogenidemulsionsschicht auf der Bildausbildungsschicht bestehendes Material belichtet wird,
  - (2) das belichtete Material unter Bildung eines Silberbildes entwickelt wird,
  - (3) der Bildbereich der Emulsionsschicht durch Ätzbleichung unter Freilegung der darunter befindlichen Bildausbildungsschicht entfernt wird und
  - (4) der freigelegte Bereich der Bildausbildungsschicht unter Anwendung einer Gasplasmaätzung entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das photographische Material weiterhin eine hydrophile Grundierschicht zwischen der Bildausbildungsschicht und der Silberhalogenidemulsionsschicht enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierschicht eine Stärke von etwa 0,01 bis etwa 1  $\mu\text{m}$  besitzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger des photographischen Materials Glas, Quarz, Saphir, Kunststoffolien, Keramiken, Metalle, Halbmetalle oder Emailgut verwendet werden.

- 20 -  
2

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildausbildungsschicht des photographischen Materials eine Schicht aus Metall, Metalloxid, einem Halbmetall oder einer Kombination oder Gemischen hiervon verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildausbildungsschicht eine Schicht aus Chrom oder Silicium verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Stärke der Bildausbildungsschicht von etwa 0,01 bis etwa 10  $\mu\text{m}$  angewandt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Silberhalogenidkörner in der Silberhalogenidemulsions-schicht mit einer durchschnittlichen Korngröße von etwa 0,1  $\mu\text{m}$  oder weniger angewandt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Silberhalogenidemulsionsschicht des photographischen Materials mit einer Stärke von etwa 0,1 bis etwa 10  $\mu\text{m}$  angewandt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildausbildungsschicht eine Schicht aus Chrom oder Chromoxid angewandt wird oder als Plasma Tetrachlorkohlenstoff oder ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Luft angewandt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Bildausbildungsschicht aus Silicium, Germanium oder einem Gemisch von Silicium und Germanium angewandt wird und als Plasmagas ein Fluorkohlenstoffgas angewandt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Stufe 4 zusätzlich eine Entfernung der verbliebenen Emulsionsschicht angeschlossen wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet; daß die Entfernung durch eine Gasplasmaätzung unter Anwendung von Sauerstoff oder Luft durchgeführt wird.

14. Verfahren zur Ausbildung von Bildern, dadurch gekennzeichnet, daß

(1) bildweise ein photographisches, aus einem Träger, einer Bildausbildungsschicht auf dem Träger und einer Silberhalogenidemulsionsschicht auf der Bildausbildungsschicht bestehendes Material belichtet wird,

(2) das belichtete Material unter Bildung eines Silberbildes entwickelt wird,

(3) das Silberbild mit einer ein sechswertiges Chromium und ein Halogenion enthaltenden Gerbbleichlösung behandelt wird,

(4) einheitlich die Emulsionsschicht an Licht ausgesetzt und erneut die Emulsionsschicht unter Bildung von Silber im belichteten und unbelichteten Bereich der Emulsionsschicht entwickelt wird,

(5) der unbelichtete Bereich durch Ätzbleichung unter Freilegung der darunter befindlichen Bildausbildungsschicht entfernt wird und

(6) der freigelegte Bereich der Bildausbildungsschicht durch Gasplasmaätzung entfernt wird.

15. Verfahren zur Ausbildung von Bildern, dadurch gekennzeichnet, daß

(1) bildweise ein photographisches, aus einem Träger, einer Bildausbildungsschicht auf dem Träger und einer ungehärteten

- 30 -

4

oder geringfügig gehärteten Silberhalogenidemulsions-  
schicht auf der Bildausbildungsschicht bestehendes Ma-  
terial belichtet wird,

(2) das belichtete Material unter Bildung eines Silber-  
bildes entwickelt und das Silberbild zur Härtung des  
Bildbereiches der Emulsionsschicht gerbgebleicht wird,

(3) die Emulsionsschicht mit warmen Wasser bei etwa  
40 bis etwa 70°C unter Entfernung des Nichtbildbereiches  
der Emulsionsschicht und unter Freilegung der darunter  
befindlichen Bildausbildungsschicht behandelt wird und

(4) der freigelegte Bereich der Bildausbildungsschicht  
durch Gasplasmaätzung entfernt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Träger des photographischen Materials Glas, Quarz,  
Saphir, Kunststoffolien, Keramiken, Metalle, Halbmetalle  
und Emailgut verwendet werden.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Bildausbildungsschicht des photographischen  
Materials eine Schicht aus einem Metall, Metalloxid, einem  
Halbmetall oder einer Kombination oder Gemisch hiervon ver-  
wendet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 15 bis 17, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß eine Bildausbildungsschicht mit einer Stärke  
von etwa 0,01 bis etwa 10 µm verwendet wird.

19. Verfahren nach Anspruch 15 bis 18, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß Silberhalogenidkörner in der Silberhalogenid-  
emulsionsschicht mit einer durchschnittlichen Korngröße  
von etwa 0,1 µm oder weniger verwendet werden.

- 31 -  
5

20. Verfahren nach Anspruch 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß eine Silberhalogenidemulsionsschicht des photographischen Materials mit einer Stärke von etwa 0,1 bis 10  $\mu$ m verwendet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildausbildungsschicht eine Schicht aus Chrom oder Chromoxid verwendet wird und als Plasmagas Tetrachlorkohlenstoff oder ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Luft verwendet wird.

22. Verfahren nach Anspruch 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildausbildungsschicht eine Schicht aus Silicium, Germanium oder einem Gemisch aus Silicium und Germanium verwendet wird und als Plasmagas ein Fluorkohlenstoffgas verwendet wird.

23. Verfahren nach Anspruch 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Stufe 4 zusätzlich eine Stufe zur Entfernung der verbliebenen Emulsionsschicht durchgeführt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung durch eine Gasplasmaätzung unter Anwendung von Sauerstoff oder Luft durchgeführt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Gerbbleichung in Stufe 2 unter Anwendung einer wässrigen sechswertige Chromionen und eine Säure enthaltenden Lösung durchgeführt wird.

26. Verfahren zur Herstellung von Bildern, dadurch gekennzeichnet, daß

- (1) bildweise ein photographisches, aus einem Träger, einer Bildausbildungsschicht auf dem Träger und einer ungehärteten oder geringfügig gehärteten Silberhalogenidemulsionsschicht auf der Bildausbildungsschicht bestehendes Material belichtet wird,
- (2) das belichtete Material unter Bildung eines gehärteten Silberbildes gerbentwickelt wird,
- (3) die Emulsionsschicht mit warmen Wasser bei etwa 40 bis etwa 70°C unter Entfernung des Nichtbildbereiches der Emulsionsschicht und unter Freilegung der darunterliegenden Bildausbildungsschicht behandelt wird und
- (4) der freigelegte Bereich der Bildausbildungsschicht durch Gasplasmaätzung entfernt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger des photographischen Materials Glas, Quarz, Saphir, Kunststoffolien, Keramiken, Metalle, Halbmetalle oder Emailgut verwendet werden.

28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildausbildungsschicht des photographischen Materials eine Schicht aus Metall, Metalloxid, einem Halbmetall oder einer Kombination oder Gemischen hiervon verwendet wird.

29. Verfahren nach Anspruch 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß eine Bildausbildungsschicht mit einer Stärke von etwa 0,01 bis etwa 10 µm verwendet wird.

- 33 -  
7

30. Verfahren nach Anspruch 26 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß Silberhalogenidkörner in der Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer durchschnittlichen Korngröße von etwa  $0,1 \mu\text{m}$  oder weniger verwendet werden.

31. Verfahren nach Anspruch 26 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß eine Silberhalogenidemulsionsschicht des photographischen Materials mit einer Stärke von etwa  $0,1$  bis etwa  $10 \mu\text{m}$  verwendet wird.

32. Verfahren nach Anspruch 26 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildausbildungsschicht eine Schicht aus Chrom oder Chromoxid verwendet wird und als Plasmagas Tetrachlorkohlenstoff oder ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Luft verwendet wird.

33. Verfahren nach Anspruch 26 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildausbildungsschicht eine Schicht aus Silicium, Germanium oder einem Gemisch von Silicium und Germanium verwendet wird und als Plasmagas ein Fluorkohlenstoffgas verwendet wird.

34. Verfahren nach Anspruch 26 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Stufe 4 eine zusätzliche Stufe zur Entfernung der verbliebenen Emulsionsschicht abgeschlossen wird.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung durch eine Gasplasmaätzung unter Anwendung von Sauerstoff oder Luft durchgeführt wird.



DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. W. NIEMANN  
DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT  
MÜNCHEN HAMBURG

2701458

TELEFON: 555476  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

8000 MÜNCHEN 2,  
MATHILDENSTRASSE 12

14. Januar 1977

W 42 743/77 - Ko/Li

Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Minami Ashigara-Shi,  
Kanagawa (Japan)

# Verfahren zur Herstellung von Bildern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bildern, insbesondere ein Verfahren zur leichten Herstellung von Bildern, welche wärmestabil und/oder chemisch beständig und/oder dauerhaft sind.

Gemäß der Erfindung wird ein Bildausbildungsverfahren unter Anwendung eines photographischen Materials, welches aus einem Träger, einer darauf befindlichen Bildausbildungsschicht, beispielsweise Chrom oder Chromoxid, und einer Silberhalogenidemulsionsschicht auf der Bildausbildungsschicht besteht, angegeben, welches die bildweise Belichtung des photographischen Materials, die Entwicklung des belichteten Materials unter Bildung eines Sil-

- 2 -  
9

berbildes, die Behandlung des Materials mit einer Ätzbleichlösung zur Entfernung des Bildbereiches der Emulsionsschicht und zur Freilegung der Bildausbildungsschicht unterhalb der entfernten Emulsionsschicht und anschließende Entfernung des freigelegten Bereiches der Bildausbildungsschicht unter Anwendung eines Plasma-ätzverfahrens umfasst. Bei einer weiteren Ausführungsform ist die Emulsionsschicht des photographischen Materials ungehärtet oder lediglich schwach gehärtet und die Bildausbildungsschicht wird durch Abwaschen des Nichtbildbereiches der Emulsionsschicht mit warmen Wasser nach der Härtung des Bildbereiches unter Anwendung einer Gerbbleichlösung oder einer Gerbentwicklerlösung freigelegt.

Die nach den üblichen Verfahren durch bildweise Belichtung eines photographischen Materials aus einem Träger, beispielsweise einer Glasplatte, und einer darauf ausgebildeten Silberhalogenidemulsionsschicht und Entwicklung des belichteten Materials mit anschließender Fixierung erhaltenen Silberbilder haben den Nachteil, daß sie eine niedrige Wärmestabilität (bei 150 bis 200°C wird der Binder aufgrund von thermischer Zersetzung verfärbt) und eine niedrige chemische Beständigkeit (beispielsweise wird das Silberbild beim Kontakt mit Säuren gelöst oder der Binder wird durch Alkalien gelöst) besitzen und die Emulsionsschicht mechanisch schwach und für Schädigungen während der Handhabung anfällig ist (d.h., die Silberbilder haben eine niedrige Dauerhaftigkeit).

Um diese Nachteile zu überwinden, wurde auf dem Gebiet der mikroelektronischen Herstellung Zuflucht zur Praxis der Bildausbildung mit einem Material von hoher thermischer Stabilität, chemischer Beständigkeit und Dauerhaftigkeit, beispielsweise Chrom, genommen. Beispiels-

weise kann ein Chrombild durch Ausbildung einer dünnen Schicht von Chrom, beispielsweise mit einer Stärke von etwa 800 Å, auf einem Glasträger durch Vakuumabscheidung und/oder -aufsprühen, Aufziehen einer Photowiderstandsschicht auf die Chromschicht zur Bildung eines lichtempfindlichen Materials, bildweise Belichtung des Materials unter Anwendung von Ultraviolettstrahlen, Entwicklung der belichteten Photowiderstandsschicht mit einer Entwicklerlösung unter Entfernung der Widerstandsschicht in dem belichteten Bereich oder unbelichteten Bereich unter Freilegung der darunterliegenden Chromschicht, chemische Ätzung der freigelegten Chromschicht mit einer Ätzlösung zu ihrer Entfernung und gewünschtenfalls Entfernung der verbliebenen Widerstandsschicht erhalten werden. Das erhaltene Produkt wird auf diesem Fachgebiet als Chrommaske bezeichnet und die Chromschicht wird als Maskenschicht bezeichnet. Diese Schicht wird als "Bildausbildungsschicht" im Rahmen der Erfindung bezeichnet, da sie auf weiteren Anwendungsgebieten als denen der Maske verwendet werden kann. Anstelle von Chrom können auch Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Chrom-Chromoxid, Silicium, Siliciumoxid ( $\text{SiO}$ ), Germanium und Silicium-Germanium zur Bildung der Maskenschicht verwendet werden.

Die Photowiderstände werden bei dem vorstehenden Verfahren zur Chrommaskenbildung eingesetzt, jedoch können sie, da die Lichtempfindlichkeit der Photowiderstände äußerst niedrig ist, nicht bildweise unter Anwendung einer als Mustergenerator (pattern generator) bezeichneten Spezialvorrichtung bildweise belichtet werden. Infolgedessen wird das vorstehend angegebene photographische Material aus einem Glasträger und einer darauf gebildeten Silber-

- 4 -  
M

halogenidemulsionsschicht zur Belichtung durch den Muster-generator eingesetzt. Da das erhaltene Silberbild eine niedrige Dauerhaftigkeit und chemische Beständigkeit, wie vorstehend ausgeführt, besitzt, wurde eine Praxis entwickelt, wobei dieses Silberbild innig mit dem vorstehend aufgeführten lichtempfindlichen Material unter Hineinschluß eines auf die Chrommaskenschicht aufgezogenen Photowiderstandes kontaktiert wird, das Bild an Ultraviolettstrahlen (sogenannte "Kontaktbelichtung") ausgesetzt wird und die Photowiderstandsschicht entwickelt und die Chromschicht geätzt wird, sodaß die Chrommaske entsteht. Die dabei erhaltene Chrommaske wird als Chromfadennetz (reticle) bezeichnet und wird als Stammbild für eine als "Schritt-und-Wiederhol-Kamera" (step-and-repeat camera) bezeichnete Spezialvorrichtung verwendet. Das Muster des Fadennetzes wird üblicherweise auf einer auf 1/10 verringerten Skala unter Anwendung der Schritt-und-Wiederhol-Kamera belichtet. Da die Empfindlichkeit des Photowiderstandes, wie vorstehend angegeben, niedrig ist, müssen zwei Arten von lichtempfindlichen Materialien verwendet werden, um ein Chromfadennetz zu erhalten. Dadurch ergeben sich erhöhte Kosten der Materialien und es sind zahlreiche Verfahrensstufen erforderlich, wodurch die Fehler erhöht werden, die in dem Chromfadennetz auftreten.

Deshalb sind photographische Materialien zur Bildung eines Chromfadennetzes von hoher Empfindlichkeit erwünscht und es wurde beispielsweise das in der US-Patentschrift 3 674 492 beschriebene photographische Material vorgeschlagen, wozu auf Figur 1 der beiliegenden Zeichnungen verwiesen wird. Dieses photographische Material umfasst einen Glasträger 10, eine darauf befindliche Maskenschicht 11,

- 5 -  
12

eine weiterhin darauf befindliche Photowiderstandsschicht 12 und eine auf der Oberseite des Photowiderstandes liegende Silberhalogenidemulsionsschicht 13. Es ist angegeben, daß eine dauerhafte Maske erhalten werden kann, indem zuerst ein Silberbild durch bildweise Belichtung, Entwicklung und Fixierung der Emulsionsschicht 13, anschließende Belichtung der Photowiderstandsschicht 12 einheitlich mit Ultraviolettstrahlen, Entfernung der Emulsionsschicht, Entwicklung der Photowiderstandsschicht, Ätzung der Maskenschicht und schließlich Entfernung des Widerstandes hergestellt werden kann. Da jedoch die hydrophile Silberhalogenidemulsionsschicht auf eine oleophile Photowiderstandsschicht bei diesem photographischen Material aufgezogen ist, wird die Haftung zwischen der Emulsionsschicht und der Photowiderstandsschicht schlecht, wenn nicht auf dem Photowiderstand eine hydrophile Unterüberzugsschicht ausgebildet ist. Dieses photographische Material hat somit den Nachteil, daß es aus zahlreichen Schichten aufgebaut werden muß, sodaß die Kosten der Materialien erhöht werden. Ferner ist bei Anwendung dieses Materials das photographische Verfahren kompliziert.

Falls die Silberhalogenidemulsion als Ersatz für den Photowiderstand verwendet werden könnte, würden photographisches Material und Verfahren sehr einfach. Tatsächlich erlaubt die Emulsionsschicht einen freien Durchgang wässriger Lösungen und kann keine Sperre gegenüber wässrigen Ätzlösungen werden. Jedoch wurden einige Verfahren zur Erzielung einer Wirkung der Emulsionsschicht als Widerstand bereits früher gefunden

(US-Patentanmeldung Serial No. 513 439 vom 9. Oktober 1974) und ein photographisches Material unter Ein-  
schluß einer auf eine Maskenschicht ohne Anwendung  
einer Photowiderstandsschicht aufgezogenen Silber-  
halogenidemulsionsschicht und ein photographisches  
für die Anwendung des Materials geeignetes Verfahren  
wurden nun möglich.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren,  
welches für ein derartiges bereits früher vorgeschla-  
genes photographisches Material: geeignet ist.

Während die vorstehende Beschreibung in Bezug  
auf Photomasken erfolgte, ist das Verfahren gemäß der  
vorliegenden Erfindung nicht auf Photomasken beschränkt  
und kann allgemein zur Ausbildung von Bildern eingesetzt  
werden. Beispielsweise macht es das erfindungsgemäße Ver-  
fahren möglich, ein chemisch beständiges Muster eines  
Edelmetalles wie Gold oder Palladium auf einem Kunststoff-  
film, beispielsweise einer Polyäthylenterephthalatfolie,  
auszubilden oder ein permanentes Bild zu erhalten, welches  
wärmestabil, chemisch beständig und dauerhaft ist, indem  
ein Muster von Chrom oder Eisenoxid auf einem Keramikma-  
terial, beispielsweise einem weißen Aluminiumoxidkeramik-  
gut gebildet wird.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in einem  
neuen und einfachen Verfahren, das für photographische  
Materialien aus einem Träger, einer darauf befindlichen  
Bildausbildungsschicht und einer Silberhalogenidemulsions-  
schicht auf der Oberseite der Bildausbildungsschicht be-  
steht.

Die vorstehende Aufgabe wird durch bildweise Be-  
lichtung und Entwicklung des vorstehend geschilderten  
photographischen Materials zur Bildung eines Silberbildes,

- T -

M

Entfernung der Emulsionsschicht in einem das Silberbild tragenden Bereich oder in einem das Silberbild nicht tragenden Bereich unter Freilegung der unter diesem Bereich befindlichen Bildausbildungsschicht und anschließende Behandlung des freigelegten Bereiches der Bildausbildungsschicht mittels Gasplasmaätzung zur Entfernung derselben erreicht.

In den beiliegenden Zeichnungen zeigt Figur 1 ein photographisches Material zur Bildung eines Chroufadennetzes gemäß dem Stand der Technik und die Figuren 2 bis 6 zeigen das photographische Material gemäß der Erfindung und die verschiedenen Stufen der Behandlung entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Im einzelnen ist Figur 2 ein Schnitt eines photographischen erfindungsgemäß eingesetzten Materials, wobei die Bezugsziffer 20 den Träger, 21 die Bildausbildungsschicht und 22 eine Silberhalogenidemulsionsschicht bezeichnen. Falls die Bildausbildungsschicht 21 oleophil ist, kann eine hydrophile Unterüberzugsschicht zwischen der Bildausbildungsschicht 21 und der Silberhalogenidemulsionsschicht 22 ausgebildet werden.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Träger kann transparent oder nicht-transparent oder steif oder flexibel sein. Der hier angewandte Ausdruck "transparenter Träger" bezeichnet einen Träger, welcher ein zum Durchlassen von nicht weniger als etwa 50 %, vorzugsweise nicht weniger als 70 %, elektromagnetischer Wellen im nahen Ultraviolettlichtbereich, beispielsweise etwa 2900 Å bis etwa 4000 Å, und im sichtbaren Lichtbereich beispielsweise etwa 4000 Å bis etwa 7500 Å geeignetes Material umfasst. Spezifische Beispiele für geeignete Träger sind Glas, Quarz, Saphir, Kunststoffolien, beispielsweise Polyäthylenterephthalat,

- 8 -  
15

Polystyrol und Celluloseacetat, Keramiken, beispielsweise Aluminiumoxidkeramikgut und Titankeramikgut, Metalle beispielsweise Nickel, Kobalt, Chrom, Titan, Nickel-Chromlegierungen, Eisen-Nickellegierungen, Eisen-Chromlegierungen, Eisen-Kobaltlegierungen und Eisen-Nickel-Chromlegierungen, Halbmetalle, beispielsweise Silicium und Germanium, Metalle mit einer Oxidüberzug auf der Oberfläche, beispielsweise anodisch oxidiertes Aluminium, und Emailleware.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Bildausbildungsschicht kann durch Anhaften eines Bildausbildungsmaterials an dem Träger unter Anwendung verschiedener Verfahren wie Vakuumabscheidung, Aufsprühen, Ionenplattierung, Plasmaschweißung, chemische Dampfabscheidung (CVD) oder chemischer Plattierung ausgebildet werden. Brauchbare Bildausbildungsmaterialien umfassen beispielsweise Metalloxide wie Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Eisenoxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Kupfer-I-Oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Kupfer-II-Oxide ( $\text{CuO}$ ), Nickeloxid, Kobaltoxid, Kadmiumoxid, Titanoxid, Tantaloxid und dgl., Metalle wie Chrom, Aluminium, Silber, Titan, Kobalt, Wolfram, Tellur, Gold, Platin, Iridium, Palladium, Rhodium, Molybden, Tantal, Eisen-Nickellegierungen, Eisen-Chromlegierungen, Eisen-Kobaltlegierungen, Eisen-Nickel-Chromlegierungen und dgl., Halbmetalle wie Silicium, Germanium und dgl., Halbmetalloxide wie Siliciumoxid ( $\text{SiO}$ ), Germaniumoxid und dgl. und Kombinationen derartiger Materialien wie  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ , erhalten durch Ausbildung von Chromoxid auf der Oberfläche von Chrom,  $\text{Si-SiO}$ , erhalten durch die Ausbildung von Siliciumdioxid auf der Oberfläche von Silicium und Gemische von Silicium und Germanium. Falls Materialien mit einem niedrigen Ausmaß der Hydrophilie wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Si, Ge,  $\text{SiO}_2$ , Ge-Si und dgl. als Bildausbildungsmaterial verwendet werden, wird es bevorzugt, daß ein Material mit einem hohen Ausmaß der Hydrophilie zu einer Stärke von etwa 10 bis etwa 100 Å



- 5 -  
No

auf der Oberfläche der Bildausbildungsschicht ab-  
geschieden wird.

Die Stärke der Bildausbildungsschicht kann in  
Abhängigkeit von dem gewünschten Gebrauch variieren,  
liegt jedoch im allgemeinen zwischen etwa 0,01 und  
etwa 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 3  $\mu\text{m}$ , stär-  
ker bevorzugt etwa 0,05 bis etwa 1  $\mu\text{m}$ , am stärksten  
bevorzugt etwa 0,05 bis 0,5  $\mu\text{m}$ . Wenn die Schicht zu  
dünn ist, wird die Dichte des Bildes niedriger und  
wenn die Schicht zu dick ist, nimmt die zum Ätzen er-  
forderliche Zeit zu.

Wenn die Bildausbildungsschicht als optische Mas-  
ke verwendet wird, liefert die Bildausbildungsschicht  
einen Maskeneffekt für Ultraviolettlicht und/oder sicht-  
bares Licht. In diesem Fall ist die optische transparente  
Dichte der Bildausbildungsschicht größer als 1,0, vor-  
zugsweise 1,2, stärker bevorzugt 1,5.

Die auf die Bildausbildungsschicht aufzuziehende  
Silberhalogenidemulsionsschicht kann aus jeder bekannten  
Silberhalogenidemulsion bestehen, die durch Dispergierung  
eines Silberhalogenides in einem wasserlöslichen Binder  
erhalten wurde. Emulsionen von feinzerteilten Teilchen  
werden besonders bevorzugt. Beispielsweise werden die  
sogenannten "Lippmannemulsionen" von Silberhalogeniden  
mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von nicht  
mehr als etwa 0,1  $\mu\text{m}$  bevorzugt. Das Gewichtsverhältnis  
von Silberhalogenid zu wasserlöslichem Binder beträgt  
allgemein etwa 1 : 6 bis etwa 8 : 1. Die Silberhalogenid-  
emulsion kann auf die Bildausbildungsschicht beispiels-  
weise unter Anwendung eines Drehüberzugsgerätes, Über-  
zugsgerätes und dgl. aufgezogen werden.

- 10 -

17

Geeignete Beispiele für verwendbare Silberhalogenide sind Silberchlorid, Silberbromid, Silberjodid, Silberchlorbromid, Silberjodbromid, Silberchlorjodid und Silberchlorjodbromid.

Sensibilisatoren, Härtungsmittel und Antischleiermittel, wie sie in üblichen photographischen Emulsionen eingesetzt werden, können zu der erfindungsgemäß verwendeten Silberhalogenidemulsion gewünschtenfalls zugegeben werden.

Brauchbare wasserlösliche Binder sind beispielsweise Gelatine, Albumin, Kasein, Cellulosederivate, Agar, Natriumalginat, Kohlehydratderivate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Polyacrylamid. Gewünschtenfalls kann ein Gemisch von zwei oder mehr verträglichen Bindern eingesetzt werden.

Die Stärke der Silberhalogenidemulsionsschicht nach der Trocknung liegt allgemein zwischen etwa 0,1 und etwa 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen etwa 0,1 bis etwa 5  $\mu\text{m}$ , stärker bevorzugt etwa 0,1 bis 2  $\mu\text{m}$ .

Eine erste Ausführungsform der Erfindung umfasst die bildweise Belichtung der Silberhalogenidemulsionsschicht, Entwicklung der Silberhalogenidemulsionsschicht, gegebenenfalls Fixierung des entwickelten Bildes, Entfernung des Silberbildbereiches der Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer Ätzbleichlösung zur Freilegung der darunter befindlichen Bildausbildungsschicht mit einer Ätzbleichlösung zur Freilegung der darunter befindlichen Bildausbildungsschicht und anschließende Entfernung des freigelegten Bereiches der Bildausbildungsschicht mit einem Gasplasma.

Die geeignete Belichtung der Silberhalogenidemulsion kann durch elektromagnetische Strahlung, für die die Silberhalogenidlösung empfindlich ist, beispielsweise sichtbares

- 11 -  
AB

Licht, ultraviolettes Licht, Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen und dgl. erfolgen. Bei optisch sensibilisierten photographischen lichtempfindlichen Materialien ist es günstig, ein Licht hauptsächlich mit einer Wellenlänge entsprechend dem Wellenlängenbereich, für den Emulsion optisch sensibilisiert wurde, als Lichtquelle zur Belichtung der Emulsionsschicht zu wählen.

Die Ausbildung eines Silberbildes in der Silberhalogenidemulsionsschicht kann unter Anwendung der üblichen photographischen Behandlungen, d.h. durch Entwicklungsbehandlung der belichteten Emulsionsschicht und Fixierung, bewirkt werden. Die üblichen photographischen Behandlungen umfassen Belichtung, Entwicklung, Fixierung und dgl. und können im Rahmen der Erfindung angewandt werden und sind in Techniques of Microphotography Kodak Data Book, P-52 (Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., 1970) beschrieben.

Die zur Bildung eines Silberbildes bei der ersten Ausführungsform der Erfindung eingesetzten Entwicklerlösung kann eine beliebige auf dem Fachgebiet bekannte Entwicklerlösung sein und umfasst beispielsweise Hydrochinon, Pyrogallol, 1-Phenyl-3-pyrazolidon, p-Aminophenol und Ascorbinsäure.

Gewünschtenfalls ist es möglich, bekannte Verbindungen oder Komponenten, beispielsweise alkalische Mittel beispielsweise Natriumhydroxid oder Natriumkarbonat, pH-Einstellungsmittel oder Puffer beispielsweise Essigsäure oder Borsäure, Antischleiermittel, beispielsweise Kaliumbromid, oder Konservierungsmittel, beispielsweise Natriumsulfid, zu der Entwicklerlösung zuzusetzen.

Andererseits kann das Fixierungsmittel für das Silberhalogenid aus beliebigen Lösungsmitteln für Silberha-

- 12 -

A

logenid, beispielsweise Natriumthiosulfat oder Natriumthiocyanat, wie sie auf dem Fachgebiet allgemein bekannt sind, bestehen. Die das Fixierungsmittel enthaltende Lösung kann gewünschtenfalls auch ein Konservierungsmittel, beispielsweise Natriumsulfid, einen pH-Puffer, beispielsweise Borsäure, ein pH-Einstellungsmittel, beispielsweise Essigsäure, oder ein Chelatmittel und dgl. enthalten.

Es wird somit in der Silberhalogenidemulsionsschicht unter Anwendung bekannter Methoden ein Silberbild ausgebildet. Im nichtbelichteten Bereich verbleibt das Silberhalogenid oder es wird fixiert und entfernt. Figur 3 der beiliegenden Zeichnungen zeigt ein photographisches Material, worin ein Silberbild 30 im belichteten Bereich ausgebildet ist. Im unbelichteten Bereich der Emulsionsschicht 31 kann das Silberhalogenid verbleiben oder kann durch Fixierung entfernt werden.

Die Silberhalogenidemulsionsschicht wird dann mit irgendeiner bekannten Ätzbleichlösung zur Entfernung der das Silberbild tragenden Teile der Silberhalogenidemulsionsschicht behandelt und, wie in Figur 4 gezeigt, wird die bildbildende Schicht unterhalb des silberbildtragenden Teiles 30 freigelegt, wie mit 40 bezeichnet ist. Die Ätzbleichung ist die Erscheinung, wobei, falls eine ein Silberbild tragende Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer Ätzbleichlösung behandelt wird, der silberbildtragende Teil der Emulsionsschicht weggeätzt wird.

Sämtliche bekannten Ätzbleichlösungen können zu diesem Zweck verwendet werden. Beispielsweise können die in TAGA Proceedings, Seite 1 bis 11, 1967 und PSA Technical Quarterly, Nov. 1955, Seite 130 bis 134 beschriebenen Ätz-

- 15 -  
80

bleichlösungen eingesetzt werden. Spezifische Beispiele umfassen eine Kupfer-II-Chlorid, Zitronensäure und Wasserstoffperoxid enthaltende wässrige Lösung, eine Kupfer-nitrat, Kaliumbromid, Milchsäure und Wasserstoffperoxid enthaltende wässrige Lösung, eine Eisen-III-nitrat, Kaliumbromid, Milchsäure und Wasserstoffperoxid enthaltende wässrige Lösung, eine Eisen-III-nitrat, Kaliumbromid und Milchsäure enthaltende wässrige Lösung und eine Zinn-IV-chlorid und Kaliumbromid enthaltende wässrige Lösung.

Die Ätzbleichung kann bei etwa 15 bis etwa 60°C vorzugsweise 20 bis 50°C während etwa 20 Sekunden bis etwa 10 Minuten vorzugsweise während 30 Sekunden bis 5 Minuten durchgeführt werden.

Das photographische Material, dessen silberbildtragender Teil der Emulsionsschicht entfernt wurde und dessen darunterliegende Bildausbildungsschicht freigelegt ist, wie bei 40 gezeigt, wird dann mit einem Gasplasma behandelt, wodurch die unabgedeckte Bildausbildungsschicht selektiv entfernt wird, wie in Figur 5 gezeigt. Der unbelichtete Bereich 31 der Emulsionsschicht nimmt in der Stärke aufgrund der Plasmabehandlung ab, verbleibt jedoch üblicherweise, ohne daß er vollständig entfernt wird.

Die Gasplasmaätzung kann unter Bedingungen einer Abgabe von etwa 10 bis etwa 1000 Watt, eines Gasdruckes von etwa  $10^{-3}$  bis etwa 5 Torr, einer Ätzzeit von etwa 1 bis etwa 100 Minuten und einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur, beispielsweise etwa 15 bis 30°C, bis zu etwa 600°C durchgeführt werden.

Das als Gasplasma verwendete Gas wird in geeigneter Weise entsprechend dem Material der Bildausbildungs-

- 11 -

24

schicht gewählt. Die Plasmaätzung kann mit beliebigen Gasen ausgeführt werden. Gase, welche jedoch die Emulsionsschicht an den Bildbereichen langsam entfernen und die Bildausbildungsschicht rasch entfernen, werden bevorzugt. Ein halogenhaltiges Gas ist als Plasmagas geeignet. Chlor und Fluor enthaltende Gase, beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenstofftetrafluorid, Freon (Warenbezeichnung, beispielsweise  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  und  $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$  und dgl.), Gemische von Kohlenstofftetrafluorid und Luft und Gemische von Freon und Luft und dgl. werden als Gasplasma bevorzugt. Wenn beispielsweise die Bildausbildungsschicht aus Chrom oder Chromoxid besteht, können Tetrachlorkohlenstoff und ein Gasgemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Luft mit guten Ergebnissen eingesetzt werden. Andererseits werden Fluorkohlenstoffgase, beispielsweise  $\text{CF}_4$  und  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , bevorzugt, wenn die Bildausbildungsschicht aus Silicium, Germanium oder aus einem Gemisch aus Silicium und Germanium aufgebaut ist. Andere bekannte Gase können gleichfalls verwendet werden.

Es ist gut bekannt, daß Materialien durch ein Gasplasma entfernt werden können (geätzt werden). Dies ist beispielsweise in "Automatic Plasma Machines for Stripping Photoresists", Richard L. Bersin, Solid State Technology, Juni 1970, Band 13 (6), Seite 39 bis 45 und "A Plasma Oxidation Process for Removing Photoresist Films", Stephen M. Irving, Solid State Technology, Juni 1971, Band 14 (6), Seite 47 bis 51, beschrieben. Die Entfernung eines Materials unter Anwendung eines Gasplasmas dürfte sich aufgrund der zweifachen Tatsache ergeben, daß sich die durch das Gasplasma erzeugten Radikale mit dem Material unter Vergasung vereinigen und die Ionen im Gasplasma mit dem Material zusammenstoßen, um es abzustößen (sogenanntes

Verspritzen). Wenn der Druck des Gases hoch ist (beispielsweise etwa 0,01 bis etwa 1 Torr) ist die Energie der Bewegung der Ionen gering und der Sprüheffekt ist gleichfalls gering. In diesem Fall dürfte die Entfernung des Materials primär aufgrund der chemischen Effekte durch Kombination der Radikale mit dem Material auftreten.

Wenn die belichtete Bildausbildungsschicht durch das Gasplasma entfernt wurde, wird die verbliebene Emulsionsschicht 31 entfernt, wie in Figur 6 gezeigt. Die Emulsionsschicht kann in gleicher Weise unter Anwendung eines Gasplasmas oder unter Anwendung einer Entfernungsf Flüssigkeit entfernt werden. Falls sie unter Anwendung eines Gasplasmas entfernt wird, wird ein sauerstoffhaltiges Gas wie Sauerstoff, Gemische von Sauerstoff und Luft, Gemische von Sauerstoff und weiteren Gasen und dgl. als Gasmaterial bevorzugt. Falls eine Entfernungsf Flüssigkeit verwendet wird, kann diese aus einer wässrigen Lösung einer Säure, eines Alkalis oder eines Salzes bestehen. Spezifische Beispiele von Entfernungsf Flüssigkeiten sind wässrige Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure und dgl. enthaltende Lösungen, wässrige Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid und dgl. enthaltende Lösungen, wässrige Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid und dgl. enthaltende Lösungen und wässrige Natriumhypochlorit oder Kaliumhypochlorit und dgl. enthaltende Lösungen.

Ein besonders überlegenes Beispiel dieser Ausführungsform besteht darin, daß ein Silberbild durch bildweise Belichtung und Entwicklung (ohne Fixierung) gebildet wird, das Silberbild einer Gerbbleichung unter Anwendung eines sechswertigen Chromions und einer Halogen enthaltenden Bleichlösung unterzogen wird, dann die Emulsionsschicht

einheitlichem Licht ausgesetzt wird und erneut unter Bildung von Silber an den belichteten und nicht belichteten Bereichen entwickelt wird, worauf dann die Silberhalogenidemulsionsschicht zur Entfernung des unbelichteten Bereiches der Emulsionsschicht einer Ätzbleichbehandlung unterzogen wird, während die belichteten Bereiche der Emulsionsschicht belassen werden, sodaß die Bildausbildungsschicht unterhalb der entfernten unbelichteten Bereiche freigelegt wird und anschließend, wie vorstehend geschildert, der unbedeckte Bereich der Bildausbildungsschicht mit einem Gasplasma entfernt wird und gegebenenfalls die verbliebene Silberhalogenidemulsionsschicht entfernt wird.

In diesem Beispiel ist die negative und positive Beziehung im Gegensatz zu denjenigen im vorstehend beschriebenen Fall. Das ausgezeichnete Merkmal in diesem Beispiel liegt darin, daß nach diesem Verfahren das photographische Material eine sehr hohe Auflösung zeigt. Üblicherweise ist, falls ein Relief aus einer Silberhalogenidemulsionsschicht durch eine Ätzbleichung gebildet wird, die Auflösung etwa 5 bis 10  $\mu\text{m}$ , während nach diesem Verfahren Linien mit 1 bis 2  $\mu\text{m}$  aufgelöst werden können. Dieser Effekt kann unter Anwendung einer Bleichlösung erzielt werden, die Halogen zusätzlich zum sechswertigen Chromion enthält, beispielsweise Kaliumbichromat und Salzsäure, und kann nicht durch eine Bleichlösung erzielt werden, die aus einer wässrigen Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure besteht, wie sie üblicherweise zur Umkehrentwicklung oder Gerb-bleichung angewandt werden. Die gegebenenfalls bei dieser Ausführungsform eingesetzte Grundierschicht ist eine Schicht, welche innig sowohl an der Bildausbildungsschicht als auch der Silberhalogenidemulsionsschicht anhaftet.



- 17 -  
94

Die Grundierschicht enthält ein hydrophiles Polymeres. Beispiele für geeignete Materialien für die Grundierschicht sind Gelatine, Albumin, Kasein, Cellulosederivate, Stärkederivate, Natriumalginat, Polyvinylpyrrolidon, Acrylsäurecopolymere und Polyacrylamid. Günstigerweise ist die Stärke der Grundierschicht so gering wie möglich und sie beträgt im allgemeinen etwa 0,01 bis etwa 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,05 bis 0,3  $\mu\text{m}$ .

Nach einer zweiten Ausführungsform der Erfindung wird eine ungehärtete oder geringfügig gehärtete Silberhalogenidemulsionsschicht, d.h. eine, die sich mit warmen Wasser bei 60°C löst, jedoch nicht bei 40°C, bildweise belichtet und in der gleichen Weise wie bei der ersten Ausführungsform entwickelt und gegebenenfalls auch fixiert. Dann wird das Silberbild einer Gerbbleichung mit einer Gerbbleichlösung zur Härtung des silberbildtragenden Teiles der Silberhalogenidemulsionsschicht unterzogen und dann wird der Nichtbildbereich der Silberhalogenidemulsionsschicht mit warmen Wasser zur Freilegung der Bildausbildungsschicht unterhalb des Nichtbildbereiches abgewaschen. Die nicht gegerbten Gelatine-Überzugsbinderbereiche können unter Anwendung von warmen Wasser bei einer Temperatur von etwa 40 bis etwa 70°C, vorzugsweise 45 bis 60°C, abgewaschen werden. Wenn die Temperatur des zur Wäsche verwendeten Wassers niedriger als etwa 40°C ist, wird der nicht gegerbte gelatinehaltige Binder praktisch nicht gelöst, während, falls die Temperatur höher als 70°C ist, die Möglichkeit eintritt, daß der gegerbte gelatinehaltige Binder gelöst wird. Anschließend wird in der gleichen Weise wie bei der ersten Ausführungsform der nicht abgedeckte Bereich der Bildausbildungsschicht durch ein Gasplasma entfernt und erforderlichenfalls wird die verbliebene Silberhalogenid-

emulsionsschicht entfernt. Die "Gerbbleichung" ist eine Erscheinung, wobei der Binder im silberbildtragenden Teil gehärtet wird, wenn das Silberbild gebleicht wird. Da der gehärtete Bildbereich sich in warmen Wasser nicht löst, wird lediglich die Bildausbildungsschicht entsprechend dem Nichtbildbereich freigelegt. Die Gerbbleichung und Zusammensetzungen für Gerbbleichlösungen sind beispielsweise in P. Glafkides, Photographic Chemistry, Band 2, Seite 666 - 667, Fountain Press, London, (1958) beschrieben.

Nach einer dritten Ausführungsform der Erfindung wird eine ungehärtete oder geringfügig gehärtete Silberhalogenidemulsionsschicht bildweise belichtet und einer Gerbentwicklung zur Härtung des Bildbereiches der Silberhalogenidemulsionsschicht unterworfen. Dann wird der Nichtbildbereich der Emulsionsschicht mit warmen Wasser zur Freilegung der Bildausbildungsschicht unterhalb des Nichtbildbereiches abgewaschen. Die nicht gegerbten Gelatine-Überzugsbinderbereiche können unter Anwendung von warmen Wasser bei einer Temperatur von etwa 40 bis etwa 70°C, vorzugsweise 45 bis 60°C, wegge- waschen werden. Falls die Temperatur des zur Wäsche verwendeten Wassers niedriger als etwa 40°C ist, wird der nicht gegerbte gelatinehaltige Binder praktisch nicht gelöst, während, falls die Temperatur höher als 70°C ist, die Möglichkeit auftritt, daß der gegerbte gelatinehaltige Binder gelöst wird. Anschließend wird genau wie bei der ersten Ausführungsform der nicht abgedeckte Bereich der Bildausbildungsschicht mit einem Gasplasma entfernt und gewünschtenfalls wird die verbliebene Silberhalogenidemulsionsschicht entfernt. Die "Gerbentwicklung" ist eine Er-

scheinung, wobei der Binder des Bildausbildungsbereiches bei der Entwicklung gehärtet wird und ist beispielsweise in P. Glafkides, Photographic Chemistry, s.o. Band 2, Seite 665 - 666 beschrieben. Die in dieser Literaturstelle angegebenen Gerbentwicklerlösungen und weitere bekannte Gerbentwicklerlösungen können bei dieser Ausführungsform eingesetzt werden.

Geeignete Bleichlösungen, die bei den vorstehenden Stufen verwendet werden können, umfassen eine wässrige Lösung eines Gemisches einer Chromverbindung, die sechswertiges Chromion enthält beispielsweise Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Ammoniumdichromat, Natriumchromat, Kaliumchromat, Ammoniumchromat und dgl., und ein Halogen, beispielsweise NaCl, KCl, NaBr, KBr, HCl und dgl. Ferner kann gewünschtenfalls eine Säure zum Beispiel, Schwefelsäure oder Essigsäure und dgl., zu den Lösungen zugesetzt werden. Die geeignete Konzentration an sechswertigen Chromionen kann im Bereich von etwa 0,5 g/l bis zur Sättigung der Lösung, vorzugsweise 5 bis 100 g/l liegen. Die geeignete Säurekonzentration liegt im Bereich von etwa 0,1 bis 200 ml/l, vorzugsweise 0,25 bis 10 ml/l für  $H_2SO_4$  mit 98 Gew.-%, HCl mit 35 Gew.-% und  $HNO_3$  mit 70 Gew.-% und dgl. und die geeignete Halogenkonzentration liegt im Bereich von etwa 1 g/l bis zur Sättigung der Lösung, vorzugsweise 5 g/l bis zur Sättigung der Lösung. Die geeignete Temperatur zur Bleichung kann im Bereich von etwa 10 bis 60°C vorzugsweise 15 bis 40°C während etwa 10 Sekunden bis etwa 10 Minuten betragen.

Die üblicherweise angewandten Bedingungen hinsichtlich der Konzentration der Gerbentwicklerlösung und die Behandlungsparameter wie Temperatur und Zeit der vorstehend angewandten Gerbentwicklung können im Rahmen der Erfindung

- 20 -

27

angewandt werden, wozu auf C.E.K. Mees & T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 3. Auflage, Seite 304 bis 306, The Macmillan Company, New York (1967) verwiesen wird.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung. Falls nichts anderes angegeben ist, sind sämtliche Teile, Prozentsätze, Verhältnisse und dgl. auf das Gewicht bezogen.

#### Beispiel 1

Unter Anwendung von 50 g Gelatine und 188 g Silberbromid wurden 1400 ml einer Silberbromidemulsion hergestellt (das Silberbromid hatte eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa  $0,06 \mu\text{m}$ ). Die Emulsion wurde physikalisch gereift, chemisch durch Zusatz von Natriumthiosulfat und Chlorgold-III-säure gereift und auf 510 nm bis 560 nm durch Zusatz von 0,15 g 5-[2-(3-Methylthiazolinylden)äthyliden]-3-carboxymethylrhodanin sensibilisiert. Dann wurde die Emulsion auf die Chromschicht einer Natronkalkglasplatte mit darauf im Vakuum zu einer Stärke von etwa  $0,1 \mu\text{m}$  abgeschiedenen Chroms so aufgezogen, daß nach der Trocknung die Stärke der Silberhalogenidemulsionsschicht etwa  $2 \mu\text{m}$  betrug. Das erhaltene photographische Material wurde bildweise an Licht aus einer Wolframlampe durch einen grünen Filter (Kodak Wratten Nr. 58B) während 3 Sekunden ausgesetzt und mit einer Entwicklerlösung der folgenden Zusammensetzung bei  $24^\circ\text{C}$  während 5 Minuten zur Bildung eines Silberbildes entwickelt.

#### Entwicklerlösung

1-Phenyl-3-pyrazolidon

0,5 g

709829/0944

- 24 -

24

Natriumsulfit	50 g
Hydrochinon	12 g
Natriumcarbonat (Monohydrat)	60 g
Kaliumbromid	2 g
Benzotriazol	0,2g
1-Phenyl-5-mercaptotetrazol	5 mg
Phenazin-2-carbonsäure	1 g
Wasser zu	1 l

Das entwickelte Material wurde während 30 Sekunden in eine wässrige 1,5%ige Essigsäurelösung zum Abbruch der Entwicklung eingetaucht und mit Wasser während 1 Minute gewaschen. Der Silberbildbereich wurde dann mit einer Ätzbleichlösung der folgenden Zusammensetzung während 2 Minuten bei 20°C zur Freilegung der Chromschicht unterhalb des Silberbildbereiches ätzgebleicht.

#### Ätzbleichlösung

##### (1) Lösung A

Kupfer-II-Chlorid	10 g
Zitronensäure	10 g
Wasser zu	1 l

##### (2) Lösung B

3%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung

Vor dem Gebrauch wurden 1 Volumenteil der Lösung A mit 1 Volumenteil der Lösung B vermischt.

Das behandelte photographische Material wurde mit Wasser während 5 Minuten gewaschen und getrocknet.

Dann wurde das photographische Material in eine Plasmaätzvorrichtung (Modell PLASMOD II, Produkt der Tegal Corporation) zur Durchführung einer Plasmaätzung der ungedeckten Chromschicht eingebracht.

- 22 -  
29Plasmaätzbedingungen

Frequenz	13,56 MHz
Hochfrequenzabgabe	50 w
Gas	Gemisch aus mit Tetrachlor- kohlenstoff gesättigter Luft
Gasdruck	etwa 0,1 Torr
Ätzzeit	5 Minuten

Das Aussehen des Nichtbildbereiches der Emulsions-  
schicht wurde kaum geändert.

Der Nichtbildbereich der Emulsionsschicht wurde während  
2 Minuten in eine Ätzlösung aus Natriumhypochlorit mit einer  
Konzentration von etwa 1 % zur Entfernung eingetaucht, wo-  
rauf mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde, sodaß eine  
Chrommaske gebildet wurde.

Die dabei erhaltene Chrommaske löste minimale Linien-  
breiten von etwa 12  $\mu$ m auf.

Beispiel 2

Nach der Ätzbleichungsstufe von Beispiel 1 wurde das  
Silberhalogenid in dem Nichtbildbereich durch Auflösung  
mit einem Fixierbad der folgenden Zusammensetzung ent-  
fernt.

Zusammensetzung der Fixierlösung

Ammoniumthiosulfat (70%ige wässrige Lösung)	200 ml
Natriumsulfit (wasserfrei)	15 g
Borsäure	2 g
Eisessig	16 ml
Aluminiumsulfat	10 g
Schwefelsäure (98%)	2 ml
Wasser zu	1 l

- 25 -

30

Nach der Wäsche mit Wasser und Trocknung wurde das photographische Material unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 plasmageätzt und dann wurde der Nichtbildbereich der Emulsionsschicht mit einem Sauerstoffplasma ( $O_2:100\%$ ) entfernt.

#### Sauerstoffplasmabedingungen

Frequenz	13,56 MHz
Hochfrequenzabgabe	50 w
Gasdruck	etwa 0,1 Torr
Entfernungszeit	15 Minuten

Die dabei erhaltene Chrommaske hatte die gleiche Qualität wie die in Beispiel 1 erhaltene.

#### Beispiel 3

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde ausgeführt, wobei jedoch eine Siliciumschicht mit einer Stärke von etwa  $0,1 \mu m$  anstelle der Chromschicht eingesetzt wurde und die Plasmaätzung unter den folgenden Bedingungen ausgeführt wurde.

#### Plasmaätzbedingungen

Gas	Freon 12 ( $CCl_2F_2$ )
Gasdruck	etwa 0,1 Torr
Frequenz	13,56 MHz
Hochfrequenzabgabe	etwa 40 w
Ätzzeit	6 Minuten

Die dabei erhaltene Siliciummaske löste minimale Linienbreiten von etwa  $12 \mu m$  auf.

- 24 -  
34Beispiel 4

Nach der Entwicklung gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 wurde das photographische Material mit einer Bleichlösung der folgenden Zusammensetzung bei 20°C während 1 Minute gebleicht.

Bleichlösung

Kaliumbichromat	10 g
Salzsäure (36%ige wässrige Lösung)	10 ml
Wasser zu	1 l

Nach der Wäsche mit Wasser wurde das Material einheitlich während 10 Sekunden an Licht aus einer Wolframlampe (8000 Lux) ausgesetzt und dann mit dem gleichen Entwickler, wie in Beispiel 1, bei 24°C während 3 Minuten entwickelt.

Anschließend wurde das entwickelte Material in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 zur Bildung einer Chrommaske behandelt.

Die dabei erhaltene Chrommaske löste eine minimale Linienbreite von 6  $\mu$ m auf.

Beispiel 5

Nach der bildweisen Belichtung entsprechend dem Verfahren von Beispiel 1 wurde das photographische Material mit einer Gerbentwicklerlösung der folgenden Zusammensetzung bei 20°C während 2 Minuten entwickelt.

Gerbentwicklerlösung

Pyrogallol	8 g
Natriumhydroxid	3 g
Ammoniumchlorid	1,5 g
Kaliumbromid	1,5 g
Zitronensäure	0,2 g
Wasser zu	1 l



Das entwickelte Material wurde mit Wasser während 30 Sekunden gewaschen und mit etwa 1 Mol/l Hypochlorit lediglich während 2 Minuten fixiert. Dann wurde der Nichtbildbereich der Emulsionsschicht mit warmen Wasser bei 60°C abgewaschen. Das photographische Material wurde dann während 30 Sekunden in eine wässrige Formaldehyd-lösung mit einer Konzentration von etwa 3 % eingetaucht und dann getrocknet.

Anschließend wurde das photographische Material in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 behandelt, sodaß eine Chrommaske erhalten wurde. Die dabei erhaltene Maske löste Linien mit 15 bis 20  $\mu$ m Breite auf.

#### Beispiel 6

Nach der Bleichung beim Verfahren von Beispiel 4 wurde das photographische Material in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 fixiert. Dann wurde der Nichtbildbereich der Emulsionsschicht mit warmen Wasser bei etwa 60°C abgewaschen und dann wurde das Material getrocknet. Anschließend wurde das photographische Material in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 zur Bildung einer Chrommaske behandelt. Die erhaltene Chrommaske löste Linien mit 15 bis 20  $\mu$ m Breite auf.

#### Beispiel 7

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei jedoch die Trockenstärke der Silberhalogenidemulsionsschicht zu einer Stärke von etwa  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  geändert wurde. Die erhaltene Chrommaske löste Linien mit 2 bis  $3\text{ }\mu\text{m}$  Breite auf.

#### Beispiel 8

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei jedoch die Trockenstärke der Silberhalogenidemulsionsschicht zu einer Stärke von etwa  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  geändert wurde. Die erhaltene Chrommaske löste Linien mit 2 bis  $3\text{ }\mu\text{m}$  Breite auf.

#### Beispiel 9

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 4 wurde durchgeführt, wobei jedoch die Trockenstärke der Silberhalogenidemulsionsschicht zu einer Stärke von etwa  $0,4\text{ }\mu\text{m}$  geändert wurde. Die erhaltene Chrommaske löste Linien mit 1 bis  $2\text{ }\mu\text{m}$  Breite auf.

#### Beispiel 10

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde durchgeführt, wobei jedoch das gleiche photographische Material wie in Beispiel 1 verwendet wurde, mit der Ausnahme, daß ein Aluminiumoxid-Keramikträger anstelle des Glasträgers verwendet wurde. Ein permanent stabiles und dauerhaftes Muster aus Chrom wurde erhalten.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand spezieller Ausführungsformen beschrieben, ohne daß die Erfindung hierauf begrenzt ist.

<sup>34</sup>  
Leerseite

2701458

.35.

Fig.1

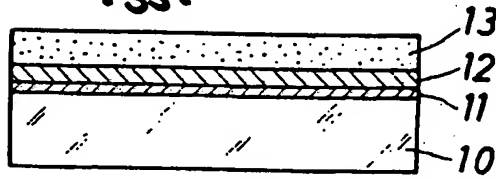


Fig.2

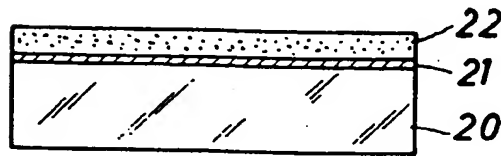


Fig.3

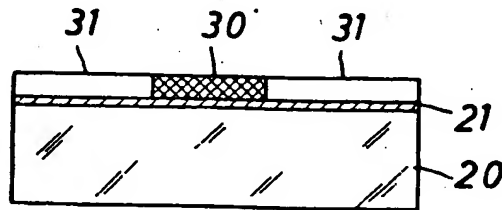


Fig.4

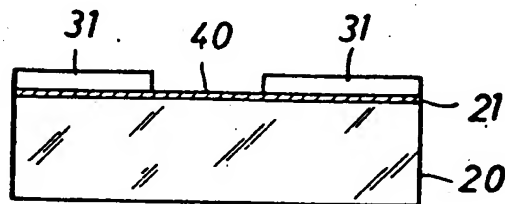


Fig.5

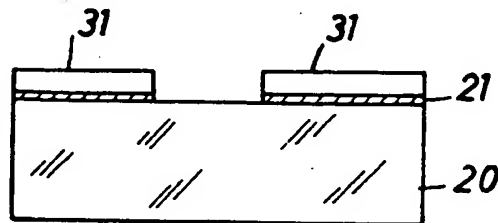
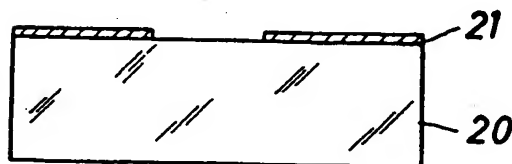


Fig.6



709829/0944